

Process for the nitriding of pulverulent oxides by ammonia and furnace making possible the implementation of this process

Patent Number: FR2594109

Publication

date: 1987-08-14

Inventor(s): GUYADER JEAN JOSEPH MARIE; LAURENT YVES EMILE MARIE; PESLERBE GILBERT EMILE; ROCHERULLE JEAN LOUIS; SIROY GILLES LOUIS; VERDIER PATRICK VICTOR AUGUSTE

Applicant(s):: INT STAMACO SYSTEM (FR)

Requested

Patent: ☐ FR2594109

Application

Number: FR19860001874 19860210

Priority Number

(s): FR19860001874 19860210

IPC

Classification:

EC C01B21/06, C01B21/072, F27B5/04, F27B5/16, F27D7/02, C01B21/082B,Classification: C01B21/082B4

Equivalents:

Abstract

Process for the nitriding of pulverulent oxides by gaseous ammonia. According to this invention, the oxide powder P is placed in a receptacle 4 inside a furnace 1 where it is brought to high temperature, and ammonia is introduced into a cooled tube 5 in the immediate proximity of the powder P and it is injected directly onto this powder (arrow @). This process makes it possible to operate at temperatures which are

substantially lower, and with improved yields, with respect to the prior processes.



Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
—
PARIS
—

(11) N° de publication : **2 594 109**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **86 01874**

(51) Int Cl⁴ : C 01 B 21/06.

(12) **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

(22) Date de dépôt : 10 février 1986.

(30) Priorité :

(43) Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 33 du 14 août 1987.

(60) Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

(71) Demandeur(s) : **INTERNATIONAL STAMACO SYSTEM**
(SA CONSEIL ADMINISTRATION). — FR.

(72) Inventeur(s) : Jean Joseph Marie Guyader, Yves Emile
Marie Laurent, Gilbert Emile Peslerbe, Jean Louis Roche-
rulle, Gilles Louis Siroy et Patrick Victor Auguste Verdier.

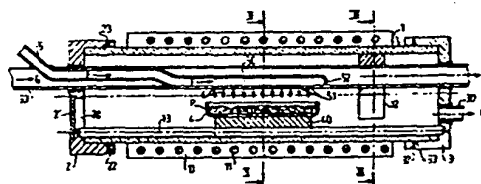
(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : Cabinet Regimbeau, Corre, Martin,
Schrimpf, Warcoin, Ahner.

(54) Procédé de nitruration d'oxydes pulvérulents par de l'ammoniac et four permettant la mise en œuvre de ce procédé.

(57) La présente invention concerne un procédé de nitruration
d'oxydes pulvérulents par de l'ammoniac gazeux.

Selon cette invention, on place la poudre d'oxyde P dans un
récipient 4 à l'intérieur d'un four 1 où elle est portée à haute
température, et on amène l'ammoniac dans un tube réfrigéré 5
à proximité immédiate de la poudre P et on l'insuffle directe-
ment sur cette poudre (flèche A). Ce procédé permet d'opérer à
des températures sensiblement plus basses, et avec des ren-
dements améliorés par rapport aux procédés antérieurs.



FR 2 594 109 - A1

La présente invention concerne un procédé de nitruration d'oxydes pulvérulents par de l'ammoniac ; elle concerne également le four qui permet la mise en oeuvre de ce procédé.

5 Il a déjà été proposé de préparer des nitrures à partir d'oxydes pulvérulents, par exemple à partir d'alumine en poudre, en faisant réagir de l'ammoniac gazeux sur ces oxydes.

Pour que la réaction soit possible, elle doit être
10 naturellement réalisée, comme toute réaction chimique, à une température qui est supérieure à la température limite θ telle que la variation d'enthalpie de cette réaction soit négative. On rappellera que la variation d'enthalpie libre d'une réaction ΔG est définie par la
15 relation $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, dans laquelle ΔH est la variation d'enthalpie, ΔS la variation d'entropie et T la température exprimée en degré Kelvin.

Ainsi, dans le cas de la nitruration de l'alumine par exemple, la température minimale θ à laquelle la
20 réaction est possible est de l'ordre de 1 000° C.

Selon les procédés connus, on place dans un four l'oxyde pulvérulent, on le porte à une température supérieure à la température limite θ définie plus haut, et on introduit dans le four de l'ammoniac gazeux dont la
25 température est inférieure à sa température de dissociation, celle-ci se situant à 500° C environ.

Dès que l'ammoniac débouche dans le four, il est porté brutalement à une température supérieure à sa température de dissociation, de sorte que les molécules
30 d'ammoniac se dissocient en atomes hautement instables d'azote N et d'hydrogène H.

Un première partie de ces atomes tend à se recombier immédiatement entre eux en donnant des molécules d'azote

N₂ et des molécules d'hydrogène H₂.

Une seconde partie des atomes N et H va réagir sur la poudre d'oxyde se trouvant dans le four pour réaliser la nitruration recherchée. Dans le cas de l'alumine, cette réaction s'écrit : $Al_2O_3 + 2NH_3 \rightarrow 2AlN + 3H_2O$.

On obtient par conséquent du nitrure d'aluminium et de l'eau à l'état de vapeur. Cette vapeur est évacuée du four par un conduit de sortie approprié, en même temps que l'hydrogène et l'azote qui se sont recombines.

Le procédé qui vient d'être décrit donne généralement satisfaction ; il présente malheureusement l'inconvénient qu'une grande partie de l'ammoniac donne directement de l'hydrogène et de l'azote et n'intervient donc pas dans la réaction ; il en résulte une consommation très importante d'ammoniac, qui accroît sensiblement le prix de revient de l'opération. Par ailleurs, pour que l'on puisse obtenir un rendement acceptable, il est nécessaire de porter la poudre à une température relativement élevée, sensiblement supérieure à la température limite théorique θ mentionnée plus haut, de manière à rendre l'oxyde très réactif. C'est ainsi que dans le cas d'oxydes réfractaires comme l'alumine ou les silicates d'aluminium, il est nécessaire d'opérer à une température d'au moins 1 200° C. Cette contrainte de haute température, qui entraîne une consommation d'énergie élevée, vient également bien entendu grever encore le prix de revient du procédé, et pose des problèmes pour sa mise en oeuvre sur un plan industriel.

L'invention a pour but d'éliminer ces inconvénients, en proposant un perfectionnement du procédé de nitruration qui vient d'être mentionné, ce perfectionnement permettant d'obtenir un rendement élevé, avec de faibles pertes en ammoniac, et de travailler à des températures

sensiblement inférieures à celles qui étaient nécessaires jusqu'ici.

Ces résultats sont obtenus, conformément à la présente invention, par le fait qu'on amène l'ammoniac gazeux à l'état réfrigéré à proximité immédiate de l'oxyde pulvérulent, et qu'on l'insuffle directement sur cet oxyde.

Ainsi, du fait que l'ammoniac débouche dans le four à l'état réfrigéré, il ne se dissocie par immédiatement, sa dissociation en atomes instables H et N se faisant plus tard, avantageusement au moment où il arrive en contact direct avec les particules d'oxyde chauffées et hautement réactives ; c'est pourquoi pratiquement tout l'ammoniac insufflé dans le four participe à la réaction ; en outre, l'expérience a montré que la réaction devenait possible, avec un rendement élevé, à une température sensiblement plus faible que dans le procédé connu.

Dans une variante du procédé, l'oxyde pulvérulent est placé dans une nacelle de forme allongée, et on insuffle l'ammoniac sur cet oxyde en plusieurs zones situées au-dessus de la nacelle et régulièrement réparties le long de celle-ci.

On obtient ainsi une insufflation complète de l'ammoniac à la surface des particules d'oxyde contenues dans la nacelle.

Dans une seconde variante, on insuffle l'ammoniac de bas en haut sur l'oxyde pulvérulent de telle manière que le flux d'ammoniac assure la sustentation des particules d'oxyde dans le four au cours de la réaction ; ainsi, selon cette variante, chaque particule d'oxyde est entourée de toute part par l'ammoniac insufflé dans le four, ce qui améliore encore sensiblement le

rendement de l'opération.

L'invention concerne également un four qui permet de mettre en oeuvre ce procédé.

Le four objet de l'invention, qui, comme les fours
5 connus, comprend une cavité adaptée pour recevoir la
poudre d'oxyde, un dispositif de chauffage permettant
de porter cette poudre à haute température, et des
moyens permettant d'introduire l'ammoniac dans le four,
est caractérisé par le fait que ces moyens comprennent
10 un conduit d'amenée de l'ammoniac qui débouche à pro-
ximité immédiate de la poudre, et un dispositif de
refroidissement assurant une réfrigération de ce conduit
jusqu'à la zone où l'ammoniac débouche sur la poudre.

Dans un premier mode de réalisation possible de
15 l'invention, le four a la forme générale d'un tube
disposé horizontalement et la poudre est contenue dans
une nacelle de forme allongée placée dans la partie
centrale du tube, le conduit d'amenée d'ammoniac consis-
tant en un tube qui est placé horizontalement juste
20 au-dessus de ladite nacelle et présente une série d'ori-
fices de sortie de l'ammoniac dirigés vers le bas. Ces
orifices de sortie de l'ammoniac sont avantageusement
répartis régulièrement le long de la nacelle.

Le tube d'amenée de l'ammoniac est de préférence
25 un tube à extrémité fermée, et les orifices de sortie
de l'ammoniac possèdent des sections qui croissent
linéairement en direction de cette extrémité fermée ;
grâce à cet arrangement, on obtient des débits équiva-
lents dans chacun des orifices, malgré la perte de
30 charge du flux d'ammoniac durant son parcours dans le
tube.

De manière particulièrement simple, le dispositif
de refroidissement peut comprendre une gaine qui entoure

le tube d'amenée de l'ammoniac, cette gaine étant parcourue par un fluide réfrigérant, par exemple par de l'eau froide.

La nacelle est avantageusement montée sur un support mobile qui est guidé en translation dans le tube. Ainsi, on fait coulisser le support de nacelle dans le tube pour l'amener dans la région centrale de celui-ci, avant la réaction ; après la réaction, on déplace le support et la nacelle vers l'une des extrémités du tube, où on peut recueillir le produit obtenu.

Dans un second mode de réalisation possible de l'invention, le four a la forme générale d'un tube disposé verticalement et présentant une portion inférieure chauffée de diamètre réduit destinée à recevoir l'oxyde pulvérulent durant la réaction ; dans cette forme de réalisation, le conduit d'amenée de l'ammoniac a la forme d'une tuyère réfrigérée qui est disposée au-dessous de la portion inférieure du four, coaxialement à celle-ci, cette tuyère étant adaptée pour insuffler l'ammoniac de bas en haut dans le four en provoquant la sustentation des particules d'oxyde au cours de la réaction.

Pour empêcher la poudre placée dans la portion inférieure chauffée de s'échapper vers le bas en l'absence de flux gazeux dans la tuyère, c'est-à-dire avant et après l'opération, le four est pourvu d'une grille perforée qui en obture la partie inférieure.

Le dispositif de refroidissement comprend de préférence une tubulure parcourue par un fluide réfrigérant, par exemple par de l'eau froide, cette tubulure étant enroulée hélicoïdalement autour de la tuyère.

Selon une autre caractéristique de l'invention, les moyens permettant d'introduire l'ammoniac dans le

four comprennent une enceinte réfrigérée de volume relativement grand, qui débouche dans la partie inférieure de la tuyère ; cette enceinte a un rôle d'un réservoir-tampon assurant que le flux traversant la tuyère possède un débit et une vitesse constants.

Le four est avantageusement articulé autour d'un axe horizontal ; par basculement du four autour de cet axe, on peut avoir accès à sa partie supérieure, ce qui permet de le charger en poudre d'oxyde avant l'opération, et de le décharger du nitrure obtenu après l'opération.

Le dispositif de chauffage utilisé peut simplement consister en une résistance électrique enroulée hélicoïdalement autour de la cavité recevant l'oxyde pulvérulent.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront de la description et des dessins annexés qui présentent deux modes de réalisation préférentiels du four faisant l'objet de l'invention.

Sur ces dessins :

La figure 1 est une vue générale, en coupe, du premier mode de réalisation ;

La figure 2 est une section transversale suivant le plan II-II de la figure 1 ;

La figure 3 est une section transversale, suivant le plan III-III de la figure 1 ;

La figure 4 est une vue générale en coupe d'un deuxième mode de réalisation.

Le four représenté sur les figures 1 à 3 comprend un tube cylindrique 1, en matériau réfractaire, disposé horizontalement. Le tube est fermé à ses deux extrémités par des couvercles obturateurs 2, 3.

L'étanchéité des couvercles 2 et 3 est assurée au

moyen de bagues d'étanchéité 23, respectivement 33, interposées entre ces couvercles et des bagues d'appui 22, respectivement 32.

5 A la partie inférieure du tube 1, et à l'intérieur de ce tube, est disposée une tige 13, en matériau réfractaire, par exemple en quartz, qui est en appui contre le fond du tube 1, qu'il parcourt horizontalement d'une extrémité à l'autre ; les extrémités de la tige 13 sont fixées dans les couvercles 2 et 3.

10 La tige 13 sert de guide pour un support 40 qui est logé dans le tube 1, et présente un contour en portion de cylindre, complémentaire de la paroi interne du tube ; la partie inférieure du support 40 présente une découpe en U inversé 41, par laquelle elle est
15 emboîtée sur la tige 13 ; le support 40 peut donc coulisser longitudinalement dans le tube 1, sans possibilité de rotation dans celui-ci ; le support 40 reçoit, par sa face supérieure plane, un petit récipient plat
20 4, de forme allongée (dans le sens longitudinal du tube), qui sera appelé nacelle ; dans cette nacelle est placée la poudre d'oxyde P dont on souhaite réaliser la nitration par l'ammoniac.

L'un des couvercles d'extrémité 2 (à gauche sur la figure 1) présente à sa partie inférieure une ouverture, 20, qui est normalement fermée par un volet obtu-
25 rateur, ou porte, 21. Des moyens d'étanchéité, non représentés, assurent naturellement l'étanchéité entre la porte 21 et le couvercle 2. Quand la nacelle 4 (et son support 40) se trouvent à l'extrémité du tube 1 qui est pourvue
30 de la porte 21 (à gauche de la figure 1), il est possible d'accéder à cette nacelle par l'ouverture 20, et donc de la retirer du four.

La partie supérieure du tube 1 est traversée, d'une

extrémité à l'autre, par une gaine 53 qui passe dans des ouvertures appropriées ménagées à cet effet dans les couvercles 2 et 3 ; la retenue de la gaine 53 dans ces couvercles se fait par l'intermédiaire de bagues d'étanchéité appropriées.

La gaine 53 est également supportée à l'intérieur du four, par une bague échanquée 12 ; cette bague est réalisée par exemple en feutre d'alumine ; l'échan-
crure inférieure 121, ainsi que des ouvertures travers-
santes 120 évitent que cette bague de soutien 12 ne
contrarie le passage des gaz à travers le four.

Un tube 5, de diamètre plus faible que celui de la gaine 53, pénètre dans cette dernière en une zone située à l'extérieur du four ; il s'agit d'un tube à extrémité fermée 52, dont la portion d'extrémité 50 est fixée, par sa génératrice inférieure, au fond de la gaine 53 ; cette portion 50 est située dans la partie centrale du four, juste au-dessus de la nacelle 4 qu'elle surplombe à faible distance ; la portion 50 présente une série d'orifices traversant à la fois le tube 50 et la gaine 53 et dirigés vers la nacelle, c'est-à-dire tournés vers le bas ; selon une caractéristique intéressante, la section des orifices 51 croît progressivement, de manière linéaire lorsqu'on se dirige vers l'extrémité fermée 52, c'est-à-dire de la gauche vers la droite à la figure 1.

L'un des couvercles 3 fermant une extrémité du four, est muni d'un conduit de sortie 30 des gaz résultant de la réaction.

Le tube 1 est entouré, sur pratiquement toute sa longueur, d'un dispositif de chauffage électrique 10 de type traditionnel, comprenant une résistance électrique 11 enroulée hélicoïdalement autour de ce tube.

Nous allons maintenant décrire de quelle manière on utilise le four qui vient d'être décrit pour réaliser la nitruration d'oxydes pulvérulents.

On place tout d'abord une certaine quantité d'oxyde
5 en poudre à l'intérieur de la nacelle 4, on dispose cette nacelle sur le support 40, et on fait glisser ce support dans la région centrale du four, de telle manière que la nacelle 4 vienne se placer sous les orifices 51. On met en route le dispositif de chauffage du four, en
10 mettant la résistance chauffante 11 sous tension, de telle manière que la température de la poudre d'oxyde soit portée à une température telle que la variation d'enthalpie de sa réaction avec l'ammoniac soit négative ; ainsi, dans le cas où il s'agit de poudre d'alumine,
15 on chauffe cette poudre jusqu'à une température de l'ordre de 1 100° C environ ; il convient de noter que la température dans la zone centrale du four où est placée la nacelle, est sensiblement constante en tout point de cette zone, de sorte que toutes la particules de la nacelle sont portées à la même température.

On fait circuler dans la gaine 53 un fluide réfrigérant, par exemple de l'eau à température ambiante ; le sens de circulation de ce fluide est figuré par la
20 flèche C à la figure 1.

25 Les couvercles 2 et 3 sont de préférence également réfrigérés, par tous moyens appropriés, ces moyens n'ayant pas été représentés sur la figure 1 dans un seul but de simplification.

On branche le tube 5 à une source d'ammoniac gazeux,
30 qui pénètre dans la portion de tube 50 situé au-dessus et à proximité de la nacelle 4 (flèche F) ; l'ammoniac ressort de cette portion tubulaire (et de la gaine 53) par les orifices 51, et est insufflé directement sur la

poudre d'oxyde contenue dans la nacelle 4. A l'instant précis où l'ammoniac quitte les orifices 51, elle se trouve à une température relativement basse, sensiblement inférieure à 300° C, par exemple de l'ordre de 50 à 100° C. Les jets d'ammoniac, qui sont figurés par des flèches F, arrivent donc sur la poudre chaude P à une température inférieure à sa température de dissociation, et cette dissociation n'a lieu que lorsque les molécules d'ammoniac rencontrent les particules de poudre chaude. C'est pourquoi la quasi-totalité de l'ammoniac fourni participe à la réaction de nitruration de l'oxyde. La vapeur d'eau résultant de la réaction, ainsi que les faibles quantités d'hydrogène et d'azote qui se sont reconstitués, sont évacuées du four par le conduit de sortie 30 (flèche H).

La durée de l'opération dépend naturellement de la granulométrie de la poudre d'oxyde utilisée et de la pureté du nitrure que l'on souhaite obtenir.

Ainsi, dans le cas où on utilise comme produit de départ de la poudre d'alumine de granulométrie moyenne, c'est-à-dire dont les particules ont un diamètre moyen de l'ordre de 1 micromètre, une durée de traitement de l'ordre d'une heure, permet d'obtenir une nitruration à 80 % de l'alumine ; une durée de quelques heures permet d'obtenir une nitruration de 90 à 95 % environ de l'alumine.

Lorsque le traitement est terminé, on cesse d'alimenter en ammoniac le tube 5 et on coupe le circuit de chauffage ; ensuite on ouvre la porte 21, et on déplace le support 40 vers cette porte, de telle manière que la face en bout de ce support vienne en butée contre le couvercle 2 ; on peut alors saisir la nacelle 4 pour la retirer du four, afin de récupérer le nitrure qui a été obtenu. L'opération peut alors recommencer.

Dans le second mode de réalisation représenté à la figure 4, le four comprend un tube allongé 6 en matériau réfractaire, qui est disposé verticalement.

5 La partie supérieure 62 de ce tube reçoit un couvercle obturateur 64, dont l'étanchéité est assurée par une bague appropriée 66 qui vient en appui contre un collier 65 ; le couvercle 64 est traversé par un tube 91 d'évacuation des gaz résultant de la réaction.

10 La partie inférieure du tube 6 présente une portion 60 cylindrique, dont le diamètre est sensiblement inférieur à celui de la partie 62, ces deux parties étant reliées par une portion tronconique 61.

15 Cette partie inférieure 60 est entourée par un dispositif de chauffage électrique 10 comprenant une résistance chauffante 11 enroulée en hélice.

Juste au-dessous du tronçon 60, et coaxialement à celui-ci, se trouve un tuyère 100, dont la forme est celle d'un tube de Venturi à convergent-divergent.

20 La partie supérieure de cette tuyère débouche dans la portion tubulaire 60 du four, tandis que sa partie inférieure débouche dans une enceinte en forme de boîte 9 ; cette dernière est entourée par une autre boîte constituant une enceinte de refroidissement 8 ; un conduit 90 traverse les parois des deux boîtes 8 et 9 pour déboucher dans cette dernière.

25 Le four comporte un dispositif de refroidissement comprenant un conduit d'arrivée d'un fluide réfrigérant 80, qui se poursuit par une partie tubulaire 81 enroulée hélicoïdalement autour de la tuyère 100, une 30 partie 82 tubulaire enroulée à plat en spirale sur le dessus des boîtes 8 et 9, cette partie 82 étant connectée à la boîte 8, et enfin un conduit de sortie du fluide réfrigérant 83.

Toute la partie inférieure 7 du four, représentée par un trait mixte fort, qui comprend la tuyère 100, les boîtes 9 et 8, et le dispositif de refroidissement, est séparée de la partie supérieure chauffée du four par un matériau isolant 72, par exemple une couche de feutre d'alumine.

L'ensemble du four est articulé, au moyen de tourillons latéraux 70 dans des paliers fixes 71, d'axe horizontal XX'.

La partie inférieure de la tuyère 100 est séparée de l'enceinte 9 par une grille 63 finement perforée ; les dimensions des perforations sont telles qu'elles empêchent le passage des particules de poudre d'oxyde que l'on souhaite traiter, mais ne contrarie pas le passage des gaz, et notamment de l'ammoniac gazeux.

Ce four est utilisé de la manière suivante :

Pour charger le four en poudre d'oxyde, on retire le couvercle 64 et on le fait basculer autour de l'axe horizontal XX' ; on introduit dans la partie supérieure 62 du tube 6 la quantité de poudre que l'on souhaite traiter, on redresse le four en position verticale, et on remet en place le couvercle 64.

Dans cette position initiale, la poudre vient reposer dans la tuyère 100, sur la grille 63.

Ensuite, on met en marche le dispositif de chauffage électrique 10, 11, on fait circuler dans les conduits 80, 81, 82, dans la boîte 8, et dans le conduit de sortie 83 un fluide réfrigérant, par exemple de l'eau froide ; on branche le conduit 90 sur une source de gaz inerte sous pression, par exemple de l'azote. Le gaz transite par l'enceinte 9, puis traverse la grille perforée 63 pour pénétrer dans la tuyère 100 et dans le tube 6. La pression et le débit de ce gaz sont

calculés de telle sorte que le flux de gaz circulant dans la tuyère 100 provoque le soulèvement des particules de poudre, et leur sustentation à l'intérieur de la portion tubulaire chauffée 60. Lorsque cette poudre
5 en état de sustentation a été portée à une température suffisante, supérieure à la température limite θ à laquelle la réaction avec l'ammoniac est possible, on remplace l'alimentation en gaz inerte du conduit 90 par une alimentation en ammoniac gazeux ; la pression
10 et le débit de l'ammoniac sont les mêmes que ceux du gaz inerte, de telle sorte que la sustentation des particules de poudre dans la partie inférieure du tube peut se poursuivre.

Grâce à la conception du four, l'ammoniac est
15 refroidi tout au long de son trajet dans la partie inférieure 7 de ce four, et arrive donc directement sur les particules d'oxyde à une température relativement basse, si bien qu'on obtient une réaction chimique de rendement élevé.

20 La vapeur d'eau et les éventuelles traces d'azote et d'hydrogène qui se sont recombinaés, sont évacués par le conduit 91 situé à la partie supérieure du four.

En raison des diamètres progressivement décroissants de la tuyère 100, de la partie inférieure tubulaire 60
25 et de la partie supérieure 62, la vitesse du flux d'ammoniac est décroissante du bas vers le haut, ce qui assure la stabilité de la sustentation de la masse de poudre, et d'autre part réalise un brassage de cette poudre, favorable à la réaction de nitruration.

30 A la fin de l'opération, on coupe l'alimentation électrique du dispositif de chauffage 10, 11, ainsi que l'alimentation en ammoniac. Le nitrure obtenu retombe par gravité sur la grille 63. Pour récupérer le nitrure,

on fait basculer l'ensemble du four sur ses tourillons 70, de manière à le décharger.

Sur le tableau I de la page 15, on a indiqué cinq
exemples d'oxydes qu'il est possible de faire réagir
5 avec de l'ammoniac selon le procédé objet de la présente
invention, en vue d'obtenir leur nitruration. Selon
l'exemple 1, on insuffle de l'ammoniac réfrigéré sur
de l'alumine pour obtenir du nitrure d'aluminium ;
l'alumine doit être chauffée à une température comprise
10 entre 1 000 et 1 350° C environ ; grâce à l'invention,
un rendement très convenable en nitrure peut être obtenu
à une température se trouvant dans la zone inférieure
de cette fourchette, de l'ordre de 1 050 à 1 100° C
par exemple.

15 L'exemple 2 concerne l'obtention de sialon à partir
de silicate d'aluminium ou de kaolin ; l'insufflation
d'ammoniac réfrigéré doit se faire sur une poudre com-
prise entre 1 100 et 1 350° C, de préférence de l'ordre
de 1 200° C.

20 Dans l'exemple 3, on obtient de l'oxynitrure de
zinc et de germanium en faisant agir de l'ammoniac
réfrigéré sur de l'orthogermanate de zinc, à une tem-
pérature comprise entre 650 et 850° C, de préférence de
l'ordre de 750° C.

25 Dans l'exemple 4, on insuffle de l'ammoniac réfri-
géré sur du silicate de lithium pour obtenir de l'oxy-
nitrure de lithium et de silicium, la réaction se fai-
sant à une température comprise entre 1 000 et 1 100° C.

30 Enfin dans l'exemple numéro 5, on obtient des
perovskites azotées en insufflant de l'ammoniac réfrigéré
sur des oxydes doubles, à une température comprise entre
850 et 1 000° C.

TABLEAU I

EX N°	OXYDE	FORMULE	REACTION AVEC L'AMMONIAC	Nitrure obtenu	TEMPERATURE DE REACTION
1	Alumine	Al_2O_3	$Al_2O_3 + 2NH_3 \rightarrow 2AlN + 3H_2O$	Nitrure d'aluminium	1000-1350° C
2	Silicate d'aluminium (ou kaolin)	$Al_2Si_2O_7$	$Al_2Si_2O_7 + 2NH_3 \rightarrow 2AlSiO_2N + 3H_2O$	Sialon	1100-1350° C
3	Ortho-germanate de zinc	Zn_2GeO_4	$Zn_2GeO_4 + yNH_3 \rightarrow$ $Zn_xGeO_4 - \frac{3y}{2} \rightarrow \frac{3y}{2}H_2O + (2-x)Zn$	Oxynitrure de zinc et germanium	650-850° C
4	Silicate de lithium	$Li_2Si_2O_5$	$Li_2Si_2O_5 + 2NH_3 \rightarrow$ $2LiSiON + 3H_2O$	Oxynitrure de lithium et silicium	1000-1100° C
5	Oxydes doubles	$A_2B_2O_7$	$A_2B_2O_7 + 2NH_3 \rightarrow 2ABO_2N + 3H_2O$	Perovskites azotées	850-1000° C

Il va se soi que ces exemples ne sont nullement limitatifs, mais sont simplement destinés à montrer différentes possibilités d'application de la présente invention.

5 Par ailleurs, diverses variantes des deux modes de réalisation du four qui ont été décrits peuvent naturellement être envisagées, sans que l'on s'éloigne du cadre de l'invention.

10 Ainsi, dans le cas du four faisant l'objet du premier mode de réalisation, il est possible de prévoir un second conduit d'évacuation des gaz (en plus du conduit 30) à l'autre extrémité du four, c'est-à-dire dans le couvercle 2, afin de réduire la condensation de vapeur d'eau dans la partie froide de l'appareil.

15 Dans le cas du four faisant l'objet du second mode de réalisation, on pourrait maintenir en permanence un flux d'azote dans la tuyère au moment des opérations de chargement et de déchargement du four pour empêcher les particules de poudre de tomber sur la grille 63.
20 Ceci aurait pour avantage de permettre l'utilisation d'une grille à perforations relativement grandes, ne causant pas de perte de charge du flux gazeux et en particulier de l'ammoniac au cours de la réaction.

25 Divers dispositifs de chauffage du four autres que celui décrit peuvent naturellement être employés, notamment des dispositifs à haute fréquence, à hyperfréquence, à image, etc.

REVENDICATIONS

1. Procédé de nitruration d'oxydes pulvérulents par de l'ammoniac, selon lequel l'oxyde pulvérulent est placé dans un four où il est porté à une température telle que la variation d'enthalpie de sa réaction avec l'ammoniac soit négative, et on introduit de l'ammoniac gazeux à l'intérieur de ce four, caractérisé par le fait qu'on amène l'ammoniac à l'état réfrigéré à proximité immédiate de l'oxyde pulvérulent et qu'on l'insuffle directement sur cet oxyde.

2. Procédé selon la revendication 1, selon lequel l'oxyde pulvérulent est placé dans une nacelle de forme allongée, caractérisé par le fait qu'on insuffle l'ammoniac sur cet oxyde en plusieurs zones situées au-dessus de la nacelle et régulièrement réparties le long de celle-ci.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'on insuffle l'ammoniac de bas en haut sur l'oxyde pulvérulent de telle manière que le flux d'ammoniac assure la sustentation des particules d'oxyde dans le four au cours de la réaction.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que l'oxyde est de l'alumine, qui est portée à une température comprise entre 1 000 et 1 350° C, de préférence de l'ordre de 1 100° C.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que l'oxyde est du kaolin ou du silicate d'aluminium, qui est porté à une température comprise entre 1 100 et 1 350° C, de préférence de l'ordre de 1 200° C.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que l'oxyde est de l'orthogermanate de zinc, qui est porté à une température comprise

entre 650 et 850° C, de préférence de l'ordre de 750° C.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que l'oxyde est du silicate de lithium, qui est porté à une température comprise entre 1 000 et 1 100° C;

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que l'oxyde est un oxyde double qui est porté à une température comprise entre 850 et 1 000° C.

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé par le fait que l'ammoniac est insufflé sur l'oxyde pulvérulent à une température inférieure à 300° C, de préférence de l'ordre de 100° C.

10. Four destiné à la nitruration d'oxydes pulvé-
rulents par de l'ammoniac gazeux, qui comprend une
cavité (4 ; 60) adaptée pour recevoir la poudre d'oxyde,
un dispositif de chauffage (10 - 11) permettant de
porter cette poudre à haute température, et des moyens
(5-50-51 ; 90-9-100) permettant d'introduire l'ammoniac
dans le four, caractérisé par le fait que ces moyens
comprennent un conduit (50 ; 100) d'amenée de l'ammoniac
qui débouche à proximité immédiate de la poudre et un
dispositif de refroidissement (53 ; 81-82-8) assurant
une réfrigération de ce conduit (50 ; 100) jusqu'à la
zone où l'ammoniac débouche sur la poudre.

11. Four selon la revendication 1, caractérisé
par le fait qu'il a la forme d'un tube (1) disposé
horizontalement et que la poudre est contenue dans une
nacelle (4) de forme allongée placée dans la partie
centrale du tube (1), le conduit d'amenée d'ammoniac
consistant en un tube (50) qui est placé horizontalement
juste au-dessus de ladite nacelle (4) et présente une
série d'orifices (51) de sortie de l'ammoniac dirigées
vers le bas.

12. Four selon la revendication 11, caractérisé par le fait que lesdits orifices (51) de sortie de l'ammoniac sont répartis régulièrement le long de la nacelle (4).

5 13. Four selon la revendication 12, caractérisé par le fait que le tube (50) d'amenée de l'ammoniac est un tube à extrémité fermée (52) et que les orifices de sortie de l'ammoniac (51) possèdent des sections qui croissent linéairement en direction de cette extrémité
10 fermée (52).

14. Four selon l'une des revendications 11 à 13, caractérisé par le fait que ledit dispositif de refroidissement comprend une gaine (53) qui entoure le tube (50) d'amenée de l'ammoniac, cette gaine (53) étant
15 parcourue par un fluide réfrigérant, par exemple par de l'eau froide.

15. Four selon l'une des revendications 10 à 14, caractérisé par le fait que la nacelle (4) est montée sur un support mobile (40), qui est guidé en translation
20 dans le tube (1).

16. Four selon la revendication 10, caractérisé par le fait qu'il a la forme générale d'un tube (6) disposé verticalement présentant une portion inférieure chauffée (60) de diamètre réduit destiné à recevoir
25 l'oxyde pulvérulent durant la réaction et que le conduit d'amenée de l'ammoniac a la forme d'une tuyère réfrigérée (100) disposée au-dessous de ladite portion inférieure (60), coaxialement à celle-ci, cette tuyère étant adaptée pour insuffler l'ammoniac de bas en haut
30 dans le four en provoquant la sustentation des particules d'oxyde au cours de la réaction.

17. Four selon la revendication 16, caractérisé par le fait qu'il est pourvu d'une grille perforée (63)

obturant la partie inférieure du four et destinée à empêcher l'échappement vers le bas de la poudre en l'absence de flux gazeux dans la tuyère (100).

5 18. Four selon l'une des revendications 16 ou 17, caractérisé par le fait que le dispositif de refroidissement comprend une tubulure (81) parcourue par un fluide réfrigérant, tel que de l'eau froide, cette tubulure étant enroulée hélicoïdalement autour de la tuyère (100).

10 19. Four selon l'une des revendications 16 à 18, caractérisé par le fait que les moyens permettant d'introduire l'ammoniac dans le four comprennent une enceinte réfrigérée (9) de volume relativement grand, qui débouche dans la partie inférieure de la tuyère (100).

15 20. Four selon l'une des revendication 16 à 19, caractérisé par le fait que le four est articulé autour d'un axe horizontal (XX').

20 21. Four selon l'une des revendications 10 à 20, caractérisé par le fait que ledit dispositif de chauffage comprend une résistance électrique (11) enroulée hélicoïdalement autour de la cavité (4 ; 60) recevant l'oxyde pulvérulent.

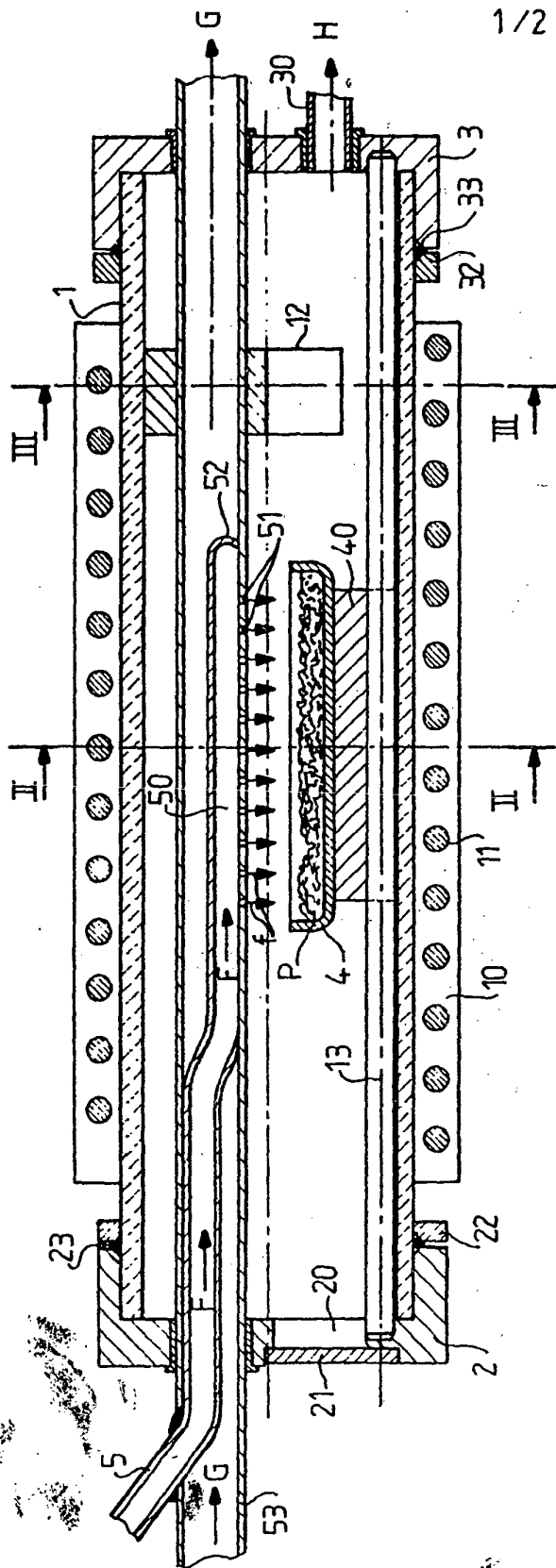


FIG-1

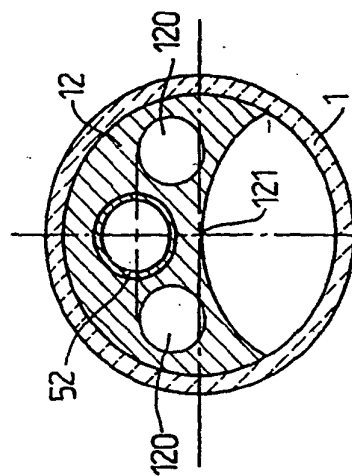


FIG-2

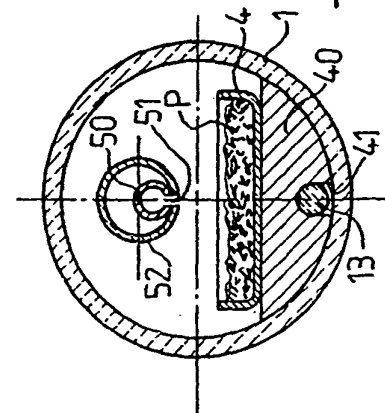


FIG-3

